

DE 2004/000/48

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D	15 JUN 2004
WIPO	PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

BEST AVAILABLE COPY

Aktenzeichen: 103 18 440.6

Anmeldetag: 15. April 2003

Anmelder/Inhaber: Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH,
14109 Berlin/DE

Bezeichnung: Elektrochemisches Verfahren zur direkten
nanostrukturierbaren Materialabscheidung auf
einem Substrat und mit dem Verfahren
hergestelltes Halbleiterbauelement

IPC: B 82 B, G 12 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. April 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Elektrochemisches Verfahren zur direkten nanostrukturierbaren Materialabscheidung auf einem Substrat und mit dem Verfahren hergestelltes Halbleiterbauelement.

5

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein elektrochemisches Verfahren zur direkten nanostrukturierbaren Materialabscheidung auf einem Substrat durch Abscheidung zumindest einer Materialkomponente aus einer druck- und temperaturregelbaren Atmosphäre mit zumindest einem die Materialkomponente in einer Precursorverbindung enthaltenden Precursorgas unter dem Einfluss eines lokal eng begrenzten elektrischen Feldes, das spannungs- und zeitabhängig zwischen der bewegbaren, elektrisch leitenden Sondenspitze eines berührungs frei abtastenden Mikroskops und dem Substrat aufgebaut ist, wobei die Precursorverbindung oberhalb eines vorgegebenen Spannungsschwellwertes aufgespalten und die herausgetrennte Materialkomponente im Bereich der Sondenspitze auf dem Substrat abgelagert wird, und auf ein mit dem Verfahren hergestelltes Halbleiterbauelement.

20

Durch die Verwendung von Rastersondenmikroskopen, beispielsweise in einem Rastertunnelmikroskop (STM) oder Rasterkraftmikroskop (SFM oder AFM), kann die gezielte Manipulation von Materie auf der atomaren Skala realisiert werden, was insbesondere für die miniaturisierte Herstellung (Mikro-, aber auch Nanobereich) von elektronischen Schaltungen und Bauelementen von großer Bedeutung ist. Dabei wird zwischen den abtragenden und den auftragenden Verfahren unterschieden. Eine Strukturierung mittels herkömmlicher Lithographieverfahren ist ab einer Größenordnung von unter 100 nm nicht mehr möglich. Da die abtragenden Verfahren insbesondere nicht reversibel sind, gilt das Interesse zunehmend den auftragenden Verfahren. Aus dem Stand der Technik sind hier verschiedene Verfahren bekannt. Beispielsweise wird ein mit einem Wasserfilm als Elektrolyt benetztes

Halbleiter- oder Metall-Substrat durch den Einfluss einer auf ein Potenzial gegenüber dem Substrat gelegten Sondenspitze eines Rasterkraftmikroskops lokal oxidiert (Local Anodic Oxidation LAO). Weiterhin ist es bekannt, eine metallische Struktur auf einem metallischen Substrat lokal abzuscheiden, 5 indem das Substrat vor der Abscheidung durch mechanischen Kontakt mit einer Sondenspitze lokal aktiviert wird. Bei der Nanodrucklithographie (Nanoimprint Lithography NIL) werden aufgedruckte Metall-Halbleiter-Metall-Strukturen aufgeschmolzen und in eine ebenfalls aufgeschmolzene, darüberliegende Kunststoffschicht eingedrückt und dann abgezogen. Dieses Verfahren, das allerdings ohne eine Sondenspitze arbeitet, kann beispielsweise zur Herstellung von Photodioden mit lateralen Abmessungen 10 von unter 10 nm eingesetzt werden.

Neben der auch großflächig durchführbaren Elektrodeposition zur Abscheidung 15 von Metallen auf Substraten ist weiterhin aus dem Stand der Technik das STM-CVD-Verfahren (Scanning Tunneling Microscopy assisted Chemical Vapor Deposition) bekannt, bei dem eine lokal eng begrenzte Abscheidung einer Materialkomponente, die durch den Einfluss eines lokal eng begrenzten elektrischen Feldes zwischen einer Sondenspitze und dem Substrat aus einer 20 gasförmigen Precursorverbindung herausgetrennt wird, in festem Zustand erfolgt. Bei diesem Verfahren stellt das Substrat selbst keinen Reaktionspartner (wie bei der LAO), sondern dient ausschließlich als mechanischer Träger. Bezuglich dieses gattungsbildenden Verfahrens wird der nächstliegende Stand der Technik, von dem die vorliegende Erfindung 25 ausgeht, in der Veröffentlichung I von F. Marchi et al.: „Direct patterning of noble metal nanostructures with a scanning tunneling microscope“ (J.Vac.Sci.Technol. B 18(3), 2000, pp 1171-1176) beschrieben. Das bekannte Verfahren dient der Abscheidung von Edelmetallspuren auf einem Substrat. Dazu wird ein Precursorgas (Vorläufergas) verwendet, das ein Edelmetall, 30 beispielsweise Gold, Iridium oder Rhodium, als Materialkomponente in einer Precursorverbindung enthält (vergleiche insbesondere Figur 1 der Veröffentlichung I). In einer druckdicht abgeschlossenen Atmosphäre

(Vakuumkammer) wird das Precursorgas in den Spalt zwischen der elektrisch leitenden, das Substrat nicht berührenden Sondenspitze eines STM und dem Substrat, beispielsweise ein Siliziumsubstrat, geleitet. Durch serielles Erzeugen von mehreren Spannungspulsen oberhalb eines vorgegebenen Schwellwertes

5 bei Raumtemperatur erfolgt ein Auftrennen der Precursorverbindung im lokal begrenzten Gebiet der Sondenspitze und damit eine Freigabe der abzuscheidenden Materialkomponente. Diese lagert sich dann im Bereich der Sondenspitze auf dem Substrat ab. Im elektrischen Feld erfolgt bei diesem bekannten Verfahren eine Aufspaltung der Precursorverbindung im Precursor-

10 gas. Die freigewordene Materialkomponente wird ohne weitere auftretende chemische Reaktion auf dem Substrat abgelagert. Aus der **Veröffentlichung II** von I.Lyubinetsky et al.: „Two mechanisms of scanning tunneling microscopy assisted nanostructure formation using precursor molecules“ (J.Vac.Sci. Technol. B 17(4), 1999, pp 1445-1450) ist es bekannt, mit dem STM-CVD-

15 Verfahren auch einzelne Halbleitermaterialien abzulagern. Dieser Veröffentlichung ist insbesondere die chemisch-physikalische Begründung für die Anwendbarkeit des STM-CVD-Verfahrens zu entnehmen. Es werden zwei Prozessstufen unterschieden. In der ersten Prozessstufe wird die Aufspaltung der Moleküle im Precursorgas durch eine Anlagerung von Elektronen aus dem

20 elektrischen Feld verursacht. In der zweiten Prozessstufe wird die Ablagerung der freigewordenen Materialkomponente unter Bildung von sehr kleinen Clustern, aber ohne weitere chemische Reaktion im elektrischen Feld unter Einfluss der feldinduzierten Oberflächendiffusion erreicht, wobei zuvor das Substrat mit einer Molekülschicht aus dem Precursorgas bedeckt worden ist. In

25 allen genannten Verfahren wird somit nur ein einziges Precursorgas mit einer einzigen enthaltenen Precursorverbindung in die Atmosphäre über dem zu strukturierenden Substrat eingebracht. Es kommt unter dem Einfluss des elektrischen Feldes dann zu einer Spaltung der Precursorverbindung im Precursorgas und zur Abscheidung eines einzigen Elements auf dem Substrat.

30

Zusammenfassend sind den aus dem Stand der Technik bekannten STM-CVD-Verfahren insbesondere folgende Verfahrensparameter (die Tabelle ist

nicht als abschließend anzusehen) zu entnehmen (für die verwendete Abkürzungsterminologie gilt: „D“= Di, „T“= Tri, „M“= Methyi, „E“= Ethyi, „B“= Butyl usw.)

- 5 • abscheidbare Materialien: Cd, Si, Au, W, Mo, Cu, Ir, Rh, Fe, Ni
- verwendete Precursorgase: DMCd, DCS (Dichlorsilan), SiH₄, W(CO)₆, Mo(CO)₆, Ni(CO)₄, Cu¹(hfac)(vtms), Fe(C₅H₅)₂
- Druck der Precursorgase: 10⁻⁵ Pa – 1 Pa
- fließender Strom Sondenspitze-Substrat: 10 pA – 10 nA
- 10 • angelegte Spannung Sondenspitze-Substrat: -100 V bis + 20 V, wobei ein Schwellwert von +/- 1.7 V überschritten sein muss
- Dauer des Spannungspulses: 10 ns – 6 min
- Prozesstemperatur : Raumtemperatur (\approx 300 K)

- 15 Ausgehend von der oben beschriebenen Eigenschaft der bekannten STM-CVD-Verfahren, nur eine einzelne Materialkomponente ablagern zu können, ist die **Aufgabe** für die vorliegende Erfindung daher darin zu sehen, das gattungsgemäße Verfahren so auszubilden, dass auch chemische Verbindungen auf dem Substrat abgelagert werden können. Dabei soll das Verfahren aber seine Einfachheit und seine Genauigkeit bei der Erzeugung von nanoskalierbaren Strukturen beibehalten. Es soll jedoch so flexibel durchführbar sein, dass auch unterschiedliche chemische Verbindungen in einem Verfahrensdurchlauf abgeschieden werden können. In mit dem Verfahren nach der Erfindung hergestellten Bauelementen soll insbesondere die Abscheidungsmöglichkeit von Verbindungshalbleitern und die damit verbundene hohe Flexibilität bei der Herstellung zum Tragen kommen.

- 20 25

Als Lösung für diese Aufgabe ist bei dem elektrochemischen Verfahren zur direkten nanostrukturierbaren Materialabscheidung auf einem Substrat der eingangs genannten Art deshalb erfindungsgemäß vorgesehen, dass mehrere Precursorgase mit jeweils einer anderen, eine andere Materialkomponente

enthaltenden Precursorverbindung in einem Gasgemisch mit einem einstellbaren Mischungsverhältnis simultan oder sequenziell eingesetzt werden und die aus den aufgespaltenen, verschiedenen Precursorverbindungen herausgetrennten Materialkomponenten entsprechend dem gewählten

5. Mischungsverhältnis eine gemeinsame chemische Verbindung eingehen, die auf dem Substrat lokal abgelagert wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die beiden bekannten Prozessstufen bedeutsam erweitert und zusätzlich eine weitere Prozessstufe hinzugefügt. Durch den simultanen oder sequenziellen Einsatz mehrerer Precursorgase (oder äquivalent zum simultanen Einsatz durch den Einsatz eines gemischten Precursorgases mit mehreren, jeweils eine andere Materialkomponente enthaltenden Precursorverbindungen) werden im lokal begrenzten elektrischen Feld in der Gasphase in der ersten Prozessstufe nicht nur eine, sondern nunmehr eine Reihe von Materialkomponenten aus ihren jeweiligen Precursorverbindungen herausgetrennt. Diese herausgetrennten Materialkomponenten lagern sich dann jedoch nicht direkt als einfache, geclusterte Moleküle auf dem Substrat ab, sondern reagieren unter dem Einfluss des elektrischen Feldes zwischen Sondenspitze und Substrat entweder bereits in der Gasphase oder nach ihrer Abscheidung auf dem Substrat miteinander. Durch diese, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren neue Prozessstufe entsteht ein Material mit einer gemeinsamen chemischen Verbindung. Diese ist zuvor in dieser Form in keinem der Precursorgase enthalten, sondern lediglich ihre einzelnen Komponenten. Dabei ist aber die durch die chemische Reaktion gebildete gemeinsame Verbindung so stabil, dass sie nunmehr als eigenständiges Material auf dem Substrat unter dem räumlich begrenzten Einfluss des elektrischen Feldes abgeschieden wird. Dabei wird das auf die Sondenspitze bezogene Volumen des abgeschiedenen Materials in bekannter Weise durch die Größe, die Dauer und die Art der Spannung zwischen der Sondenspitze und dem Substrat bestimmt. Weiterhin kann die lokale Ablagerung auf die direkte Sondenspitzengröße beschränkt und damit bis in den Nanobereich dimensioniert sein, es können aber auch

durch eine gesteuerte Bewegung der Sondenspitze während des Abscheidevorganges größere Strukturen hergestellt werden. Die Zusammensetzung des abzuscheidenden Materials wird durch das Materialkomponentenverhältnis im Gasgemisch und den Partialdruck bestimmt. Somit stellt

5 das erfindungsgemäße Verfahren ein neues Verfahren zur Materialherstellung dar, mit dem gleichzeitig bei der Herstellung auch noch mesoskopische Strukturen, und insbesondere auch Nanostrukturen, aus diesem Material erzeugt werden können.

10 Von besonderer Bedeutung in der elektronischen Schaltungs- und Bauelementetechnik sind Verbindungshalbleiter (beispielsweise II-VI, III-V und deren Ableitungen I-III-VI₂ und II-IV-V₂) aufgrund ihrer speziellen und einstellbaren Leitungseigenschaften. Unverbundene Halbleitermaterialien können bereits mit dem bekannten STM-CVD-Verfahren abgeschieden werden. Insbesondere die

15 Herstellung von Nanostrukturen in Form von Nanopunkten (sogenannte „Quantumdots“) und -linien führt hier zu neuen elektronischen Bauelementen (beispielsweise Single-Electron-Transistor) mit quantenphysikalischen Eigenschaften, die eine Reihe von Vorteilen erbringen und auf neue Art zu nutzen sind. Im Zusammenhang mit lichtempfindlichen Reaktionen sind Verbin-

20 dungshalbleiter von besonderer Bedeutung und somit für die Herstellung von optoelektronischen und photoelektrischen Bauelementen besonders geeignet. Nach einer Fortführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es daher vorteilhaft, wenn als Materialkomponenten Elemente der chemischen Gruppen V oder VI eingesetzt werden, die mit anderen Materialkomponenten der

25 Gruppen I, II, III und/oder IV zu einem Verbindungshalbleiter als gemeinsame chemische Verbindung miteinander reagieren. Dabei können beispielsweise entsprechend der Anzahl der eingesetzten Materialkomponenten binäre, ternäre, quaternäre, aber auch pentäre oder höher zusammengesetzte Reaktionsprodukte gebildet werden. Insbesondere kann nach einer nächsten

30 Erfindungsfortführung als Verbindungshalbleiter auch bevorzugt ein Chalkopyrit aus dem Materialsystem (Cu, Ag)(Ga, In, Al)(O, S, Se)₂ gebildet werden. Chalkopyrit-Verbindungshalbleiter zeichnen sich gegenüber dem

häufig verwendeten Silizium durch eine deutlich höhere Lichtabsorption aus, was bei einer gleichen Lichtempfindlichkeit zu einem geringeren Materialverbrauch und zu kleineren Strukturen führt.

- 5 Auf dem biotechnologischen Sektor und auch auf anderen Gebieten gibt es Anwendungen, die eine spektrale Empfindlichkeit, das heißt eine Empfindlichkeit der Halbleiterbauelemente für unterschiedliche Wellenlängen erfordern. Das Chalkopyrit-Materialsystem $(\text{Cu, Ag})(\text{Ga, In, Al})(\text{O, S, Se})_2$ [I-III-VI₂-Verbindungshalbleiter] eignet sich aufgrund seiner variablen, die spektrale
- 10 Empfindlichkeit hervorruenden Bandlücke bei partieller Substitution einzelner Materialkomponenten besonders zur Herstellung entsprechender Bauelemente. Die partielle Substitution kann gemäß einer nächsten Fortführung der Erfindung vorteilhaft dadurch erreicht werden, dass der Einsatz der Precursorgase und/oder deren Mischungsverhältnis im Gasgemisch während eines Abscheidevorgangs zeitlich variiert wird. Bei der Änderung des Mischungsverhältnisses während des Abscheidungsvorganges bleiben die gleichen Materialkomponenten an der Bildung der gemeinsamen chemischen Verbindung beteiligt, allerdings in veränderlichen Konzentrationen. Die Änderung des Mischungsverhältnisses ist durch eine Änderung der Anteile der
- 15 Precursorgase und damit durch eine Änderung der Partialdrücke erreichbar. Des Weiteren können aber auch die einzelnen Materialkomponenten während des Abscheidungsvorganges ausgetauscht werden. Somit kann mit dem Verfahren nach der Erfindung in einem einzigen Verfahrensdurchlauf sowohl die Art der beteiligten Materialkomponenten (leitend oder halbleitend) als auch
- 20 deren Konzentration in der gemeinsamen chemischen Verbindung zur Herstellung unterschiedlicher Materialverbundaufbauten auf äußerst einfache Weise variiert werden. Diese Parametervariationen und auch die bereits weiter oben erwähnten Variationen der elektrischen Feldgrößen können nach einer nächsten Erfindungsausgestaltung bevorzugt in Abhängigkeit von der abzuscheidenden gemeinsamen chemischen Verbindung rechnerunterstützt ermittelt und gesteuert werden. Weiterhin steuert das Substrat bei dem Verfahren nach der Erfindung keine Komponenten zum abzuscheidenden
- 25
- 30

Material bei und erfüllt nur tragende oder auch elektronische Funktionen, die beispielsweise beim Auslesen elektrischer Signale benötigt werden. Somit können in ihrer Festigkeit und Oberflächemorphologie nahezu beliebige Substrate verwendet werden. Insbesondere kann neben der Verwendung von festen Substraten nach einer anderen Ausgestaltung des Verfahrens nach der Erfindung das Substrat sogar flexibel sein, wodurch sich eine Erweiterung der Anwendungspalette ergibt.

10 Mit dem Verfahren nach der Erfindung können Nanopunkte oder Nanolinien auf einem Substrat abgeschieden werden, die beispielsweise aus II-VI, III-V, aber auch aus I-III-VI₂, II-IV-V₂ etc. Halbleitern bestehen. Als Beispiele sind zu nennen: CdSe, ZnSe, ZnS, GaAs, InP, GaAlAsP, CuGaSe₂, CuInS₂. Dazu werden bekannte Precursorverbindungen in den das Gasgemisch bildenden Precursorgasen eingesetzt, beispielsweise zur Bereitstellung der einzelnen
15 Materialkomponenten aus (Tabelle nicht abschließend) :

Gruppe-I-Elemente: Cu^I(hfac)(vtms) [= Hexafluoroacetylacetonat Cu(I)
Vinyl-trimethylsilan]

Gruppe-II-Elemente: DMZn, DEZn, DMCd, DECd

20 Gruppe-III-Elemente: TMAI, TEAI, TMGa, TEGa, TIBGa, TMIn

Gruppe-IV-Elemente: SiH₄, GeH₄

Gruppe-V-Elemente: PH₃, AsH₃, DMA₃, TMA₃, DEAs, TBA₃ und

Gruppe-VI-Elemente: DMTe, DMDTe, DMS, DES, MSH (Methylmercaptan), DESe, C₄H₄Se, H₂S, H₂Se.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren mit seiner Möglichkeit, aus einer chemischen Reaktion hervorgegangene Verbindungsmaterialien in nahezu beliebigen Strukturen auf einem Substrat abscheiden zu können, ist vielfältig in den unterschiedlichsten Anwendungen einsetzbar. Bereits weiter oben wurden

30 photoelektrische Anwendungen angesprochen, bei denen es auf die Lichtempfindlichkeit der hergestellten Strukturen ankommt. Neben der lichtabsorbierenden Eigenschaft von Verbindungshalbleitern spielt auch das

Emittieren von Licht in der Anwendung eine bedeutende Rolle, z.B. in Leuchtdioden (Light Emitting Diode, LED) oder Halbleiterlasern. Ein elektronisches Halbleiterbauelement, das bevorzugt mit dem zuvor erläuterten elektrochemischen Verfahren hergestellt wird, kann daher vorteilhafterweise als lichtabsorbierende Photodiode oder als lichtemittierende Leuchtdiode oder als Array davon ausgebildet sein. Dabei können die Dioden vorteilhaft auch als lichtabsorbierende oder -emittierende Verbindungshalbleiter strukturiert abgeschieden werden. Da die Farbe des absorbierten respektive emittierten Lichts von der Bandlücke des Materials bestimmt wird, kann durch die Zusammensetzung des abgeschiedenen Verbindungshalbleiters diese vorteilhaft eingestellt werden. Weiterhin ist für eine vielfältige Anwendbarkeit eine Ausbildung als Array vorteilhaft, dessen Photo- oder/und Leuchtdioden eine unterschiedliche spektrale Absorptions- respektive Emissionsfähigkeit aufweisen. Dabei kann das Array bevorzugt einen regelmäßig wiederholten Aufbau aus mehreren Photo- oder/und Leuchtdioden mit unterschiedlicher spektraler Absorptions- respektive Emissionsfähigkeit aufweisen. Schließlich kann das Array noch zu einem kompakten Modul aufgebaut werden, wenn vorteilhafterweise eine isolierende Oxidschicht zwischen den einzelnen Photo- oder/und Leuchtdioden und eine halbleitende Deckschicht mit den Photo- oder/und Leuchtdioden entgegengesetzter Ladungsleitung vorgesehen ist.

Beispielsweise kann in der Biotechnologie ein nanoskaliertes Photodiodenarray verwendet werden, das, aufgebracht auf einem biologischen oder biologisch verträglichen Substrat, als künstliche Retina im menschlichen Auge arbeitet. Somit bietet sich bevorzugt ein mit dem elektrochemischen Verfahren nach der Erfindung hergestelltes Halbleiterbauelement an, das durch eine Ausbildung als spektrales Photodiodenarray aus Nano-Photodioden mit unterschiedlicher spektraler Empfindlichkeit gekennzeichnet ist, bei dem die einzelnen Nano-Photodioden durch eng benachbartes Abscheiden von Nanopunkten aus variierbaren Gasgemischen mit halbleitenden Chalkopyriten gebildet werden. Die Abscheidung kann auf einem Substrat mit den Nanopunkten entgegengesetzter Ladungsleitung erfolgen, sodass die

einzelnen Photodioden frei kontaktierbar bleiben. Es ist aber auch möglich, dass anschließend eine Isolation der Nanopunkte erfolgt, z.B. durch isolierendes Oxidieren in den Zwischenräumen der Nanopunkte. Somit ist die Kontaktierung der Nano-Photodioden bereits vorgeformt. Des Weiteren kann ein 5 regelmäßiger wiederholter Aufbau aus zumindest drei Nano-Photodioden unterschiedlicher spektraler Empfindlichkeit realisiert werden. Diese drei Nano-Photodioden können dann insbesondere eine bevorzugte spektrale Empfindlichkeit für die drei technischen Grundfarben blau, grün und rot aufweisen.

10

Ausbildungsformen der Erfindung werden nachfolgend anhand von Synthesebeispielen und schematischen Figuren zum weiteren Verständnis der Erfindung näher erläutert. Dabei zeigen:

15

Figuren 1a...c die Prozessstufen des Verfahrens nach der Erfindung und
Figuren 2a...d in der Ansicht die Herstellung eines Photodiodenarrays.

20

Im folgenden sind zwei Beispiele für die Abscheidung von insbesondere nanoskalierten Halbleiterstrukturen bei Raumtemperatur mit dem elektro-chemischen Verfahren nach der Erfindung angegeben, aus denen die unterschiedliche Festlegung der einzelnen Verfahrensparameter (gewählte Precursorgase, Druck in der Abscheidkammer, Mischungsverhältnis der 25 Precursorgase, Spannung Sondenspitze-Substrat, Tunnelstrom, Spannungspulshöhe, Spannungspulsdauer) hervorgeht. Die Festlegung der einzelnen Verfahrensparameter richtet sich im Einzelfall immer nach der abzuscheidenden chemischen Verbindung und ist durch eine begrenzte Durchführung von Versuchen ohne Weiteres individuell immer festlegbar.

30

Beispiel (I) – Nanostrukturierung von Kadmiumtellurid CdTe:

5 Verwendete Precursorgase mit den Precursorverbindungen DMCd und DETe
Die Abscheidekammer (beispielsweise eines STM) wird von einem Basisdruck
 $p < 10^{-7}$ Pa mit den Precursorgasen auf einen Druck von $5 \cdot 10^{-2}$ Pa gefüllt
(Durchfluss der Gase), wobei in der Gasphase ein Mischungsverhältnis von
DETe : DMCd = 2 eingestellt wird. Das STM wird bei einer Spannung am
Substrat von **- 1 V** und einem Tunnelstrom von **2 nA** betrieben. Durch einen
Spannungspuls von **+ 5 V** an der Sondenspitze mit einer Dauer von ca. **1 s**
wird die Spaltung der verschiedenen Precursorverbindungen in den Precursor-
gasen, die Freigabe der erforderlichen Materialkomponenten Cd und Te und
deren Reaktion zu der chemischen Verbindung CdTe im eng begrenzten
15 Bereich unter der Sondenspitze erreicht, welche sich auf dem Substrat unter
der Sondenspitze abscheidet.

Beispiel (II) – Nanostrukturierung von Kupfergalliumdiselenid CuGaSe₂:

20 Verwendete Precursorgase mit den Precursorverbindungen: Cu¹(hfac)(vtms),
TEGa, DTBSe
Die Abscheidekammer (beispielsweise eines STM) wird von einem Basisdruck
 $p < 10^{-7}$ Pa mit den Precursorgasen auf einen Druck von 10^{-2} Pa gefüllt
25 (Durchfluss der Gase), wobei in der Gasphase ein Mischungsverhältnis von
Cu¹(hfac)(vtms) : TEGa : DTBSe = 1:1:100 eingestellt wird. Das STM wird bei
einer Spannung am Substrat von **- 1 V** und einem Tunnelstrom von **1 nA**
betrieben. Durch einen Spannungspuls von **- 7 V** an der Sondenspitze mit
einer Dauer von ca. **5 min** wird die Spaltung der verschiedenen
30 Precursorverbindungen in den Precursorgasen, die Freigabe der erforderlichen
Materialkomponenten Cu, Ga und Se und deren Reaktion zu der

gemeinsamen chemischen Verbindung CuGaSe_2 im eng begrenzten Bereich unter der Sondenspitze erreicht, welche sich auf dem Substrat unter der Sondenspitze abscheidet.

5 Die einzelnen Prozessstufen in den aufgezeigten Beispielen sind in der **Figur 1** zu Beispiel I näher dargestellt. Oberhalb eines Substrates **S** ist eine mechanische Sondenspitze **ST**, beispielsweise von einem Scanning Tunneling Microscope **STM** dargestellt. In der Umgebung der Sondenspitze **ST** befinden sich in einer druckdicht abgeschlossenen Abscheidekammer **C** (Abscheidungsvorgänge unter Normaldruck- oder Durchflussbedingungen sind ebenfalls durchführbar) die Precursorgase **PG DMCd** und **DET_e** mit den erforderlichen Materialkomponenten **Cd** und **Te** (**Figur 1a**). In der **Figur 1b** ist die Freigabe der Materialkomponenten **Cd** und **Te** aus den jeweiligen Precursorverbindungen unter Anlegen einer Spannung **U** zwischen der Sondenspitze **ST** und dem Substrat **S** dargestellt. In der **Figur 1c** ist dann die Abscheidung von **CdTe** im eng begrenzten Bereich der Sondenspitze **ST** auf dem Substrat **S** dargestellt. Dabei kann die chemische Reaktion der gemäß **Figur 1b** freigegebenen Materialkomponenten **Cd** und **Te** zum halbleitenden Kadmiumtellurid **CdTe** bereits in der Gasphase, aber auch nach der Ablagerung auf dem Substrat **S** unter dem Einfluss der Sondenspitze **ST** erfolgt sein.

10
15
20
25 In der **Figur 2** ist der Prozess für die Erzeugung eines spektral empfindlichen Photodiodenarrays **SPA** schematisch dargestellt. Im gewählten Ausführungsbeispiel werden drei Sorten nanoskalierte Photodioden **PD** mit unterschiedlicher spektraler Empfindlichkeit erzeugt:

gestrichelte Kreise: CuGaS_2 mit $E_g = 2,5$ eV mit Spektralempfindlichkeit „blau“
weiße Kreise: $\text{CuGa}(\text{Se}, \text{S})_2$ mit $E_g = 2,2$ eV mit Spektralempfindlichkeit „grün“
schwarze Kreise: $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ mit $E_g = 1,5$ eV mit Spektralempfindlichkeit „rot“

In einem ersten Schritt (Figur 2a) werden mittels einer Sondenspitze eines STM erste Nanopunkte N_1 (gestrichelte Kreise) aus einem lichtempfindlichen Halbleitermaterial in einem regelmäßigen Muster auf einem metallischen Substrat S abgeschieden. Die gewählten Precursorgase und deren Mischungsverhältnis in der Atmosphäre in der Abscheidekammer bestimmen die Zusammensetzung der abgeschiedenen Nanopunkte und damit deren Bandlücke E_g bzw. spektrale Empfindlichkeit. Anschließend wird die Zusammensetzung der Precursorgase in der Atmosphäre so verändert, beispielsweise durch Erhöhung des Anteils des Precursorgases mit der entsprechenden Materialkomponente, dass die Abscheidung nunmehr zu zweiten Nanopunkten N_2 (weiße Kreise) mit der gleichen chemischen Verbindung wie für die ersten Nanopunkte N_1 , aber mit einem anderen Mischungsverhältnis der einzelnen Materialkomponenten und damit mit einer anderen Bandlücke führt. Unter diesen Bedingungen werden dann an regelmäßig angeordneten Stellen auf dem Substrat S wiederum die neuen Nanopunkte N_2 gewachsen (Figur 2b). In einem dritten Schritt wird die prozentuale Zusammensetzung des Gasgemisches in der Atmosphäre wiederum verändert, um dritte Nanopunkte N_3 (schwarze Kreise) mit einer nochmals verschobenen Bandlücke an entsprechend zwischengelagerten Stellen auf dem Substrat S zu erzeugen (Figur 2c). In einem abschließenden Strukturierungsschritt mit dem Rastersondenmikroskop werden die Zwischenräume auf dem Substrat zwischen den Nanopunkten N_1, N_2, N_3 in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre zum Isolator IS oxidiert (Figur 2d, graue Färbung). Durch das Aufbringen der p-leitenden Chalkopyrit-Nanopunkte auf ein metallisches Substrat entstehen daher jeweils Schottky-Kontakt-Photodioden PD. Es wurden drei verschiedene Photodioden PD mit jeweils anderer spektraler Empfindlichkeit strukturiert, die beispielweise auf einem flexiblen Substrat als künstliche Retina für das menschliche Auge verwendet werden können, die Lichtsensoren im Bereich einiger Mikrometer benötigt. Aber auch laterale Abmessungen von 10 nm und kleiner sind realisierbar.

Derartige spektral empfindliche Photodiodenarrays **SPA** finden aber auch an vielen anderen Stellen Anwendungsmöglichkeiten. Andere optoelektronische Bauelemente mit einem durch Anwendung des Verfahrens nach der Erfindung besonders einfach, insbesondere nanostrukturierten und im Materialaufbau weitgehend beliebig zusammengesetzten und auch veränderlichen Aufbau sind ebenfalls ohne Weiteres herstellbar.

10 **Bezugszeichenliste**

C	Abscheidekammer	
IS	Isolator	
N	Nanopunkt	
15	PD	Photodiode
PG	Precursorgas	
S	Substrat	
SPA	spektral empfindliches Photodiodenarray	
ST	Sondenspitze	
20	STM	Scanning Tunneling Microscope

Patentansprüche

1. Elektrochemisches Verfahren zur direkten nanostrukturierbaren Materialabscheidung auf einem Substrat durch Abscheidung zumindest einer Materialkomponente aus einer druck- und temperaturregelbaren Atmosphäre mit zumindest einem die Materialkomponente in einer Precursorverbindung enthaltenden Precursorgas unter dem Einfluss eines lokal eng begrenzten elektrischen Feldes, das spannungs- und zeitabhängig zwischen der bewegbaren, elektrisch leitenden Sondenspitze eines berührungslosen abtastenden Mikroskops und dem Substrat aufgebaut ist, wobei die Precursorverbindung oberhalb eines vorgegebenen Spannungsschwellwertes aufgespalten und die herausgetrennte Materialkomponente im Bereich der Sondenspitze auf dem Substrat abgelagert wird,
dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Precursorgase (PG) mit jeweils einer anderen, eine andere Materialkomponente (Cd, Te) enthaltenden Precursorverbindung (DMCd, DETe) in einem Gasgemisch mit einem einstellbaren Mischungsverhältnis simultan oder sequenziell eingesetzt werden und die aus den aufgespaltenen, verschiedenen Precursorverbindungen (DMCd, DETe) herausgetrennten Materialkomponenten (Cd, Te) entsprechend dem gewählten Mischungsverhältnis eine gemeinsame chemische Verbindung (CdTe) eingehen, die auf dem Substrat (S) lokal abgelagert wird.
2. Elektrochemisches Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass als Materialkomponenten Elemente der chemischen Gruppen V und/oder VI (Te) eingesetzt werden, die mit anderen Materialkomponenten der chemischen Gruppen I, II (Cd), III und/oder IV zu einem Verbindungshalbleiter (CdTe) als gemeinsame chemische Verbindung miteinander reagieren.

**3. Elektrochemisches Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
als Verbindungshalbleiter ein Chalkopyrit aus dem Materialsystem (Cu,
Ag)(Ga, In, Al)(O, S, Se)₂ gebildet wird.**

5

**4. Elektrochemisches Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Einsatz der Precursorgase (PG) und/oder deren Mischungsverhältnis im
Gasgemisch während eines Abscheidevorgangs zeitlich variiert wird.**

10

**5. Elektrochemisches Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
alle Parametervariationen in Abhängigkeit von der abzuscheidenden gemeinsamen chemischen Verbindung (CdTe) rechnerunterstützt ermittelt und
gesteuert werden.**

15

**6. Elektrochemisches Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
ein flexibles Substrat (S) verwendet wird.**

20

**7. Halbleiterbauelement, das mit dem elektrochemischen Verfahren nach
einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellt wird,
gekennzeichnet durch
eine Ausbildung als lichtabsorbierende Photodiode (PD) oder als
25 lichtemittierende Leuchtdiode oder als Array davon.**

25

**8. Halbleiterbauelement nach Anspruch 7,
gekennzeichnet durch
eine Ausbildung als Array (SPA), dessen Photo- (PD) oder/und Leuchtdioden
30 eine unterschiedliche spektrale Absorptions- respektive Emissionsfähigkeit
aufweisen.**

9. Halbleiterbauelement nach Anspruch 8,

gekennzeichnet durch

5 eine Ausbildung als Array (SPA) mit einen regelmäßig wiederholten Aufbau aus mehreren Photo- (PD) oder/und Leuchtdioden mit unterschiedlicher spektraler Absorptions- respektive Emissionsfähigkeit.

10. Halbleiterbauelement nach einem der Ansprüche 7 bis 9, gekennzeichnet

durch

10 eine isolierende Oxidschicht (IS) zwischen den einzelnen Photo- (PD) oder/und Leuchtdioden und eine halbleitende Deckschicht mit den Photo- (PD) oder/und Leuchtdioden entgegengesetzter Ladungsleitung.

1/2

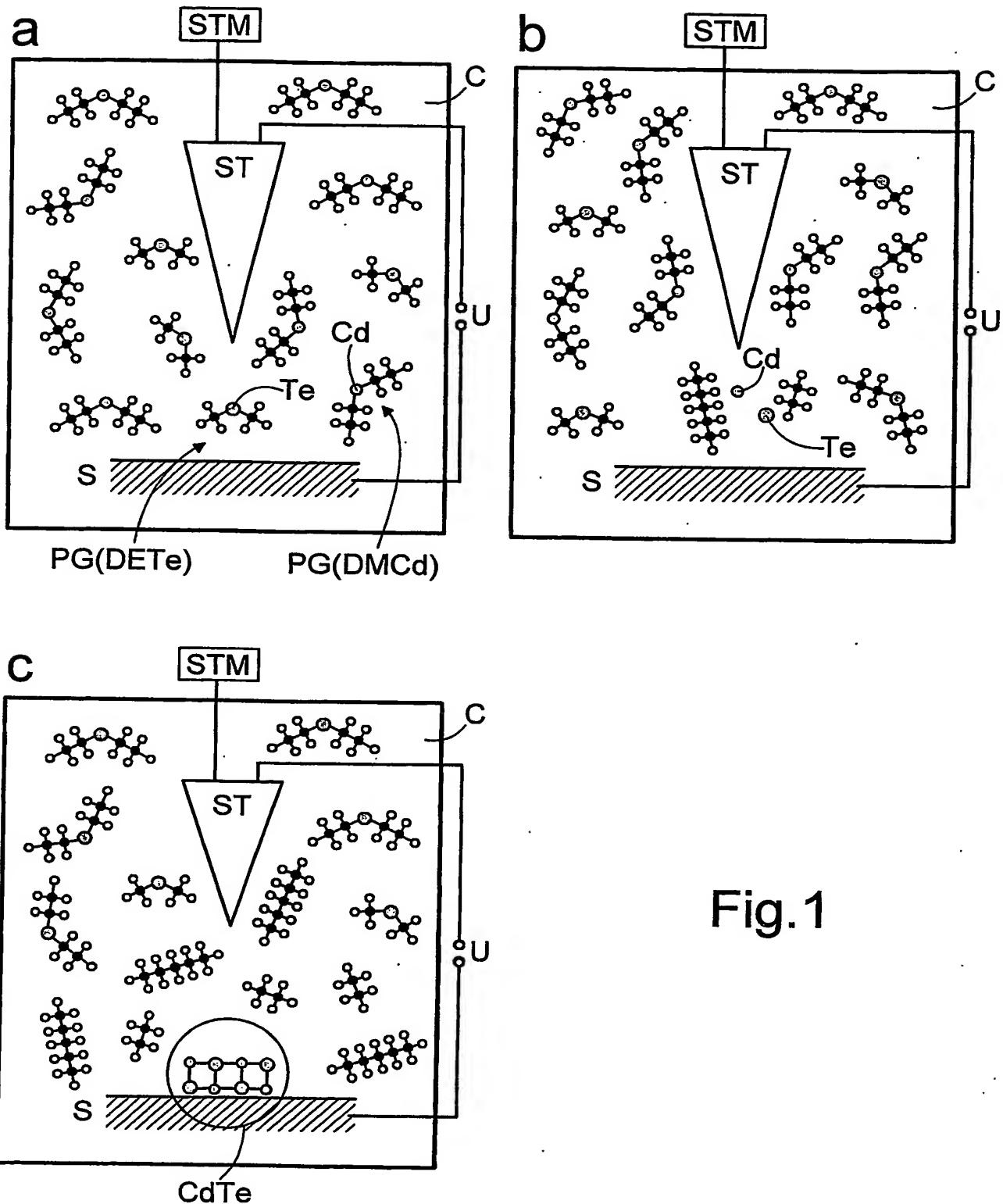


Fig. 1

2/2

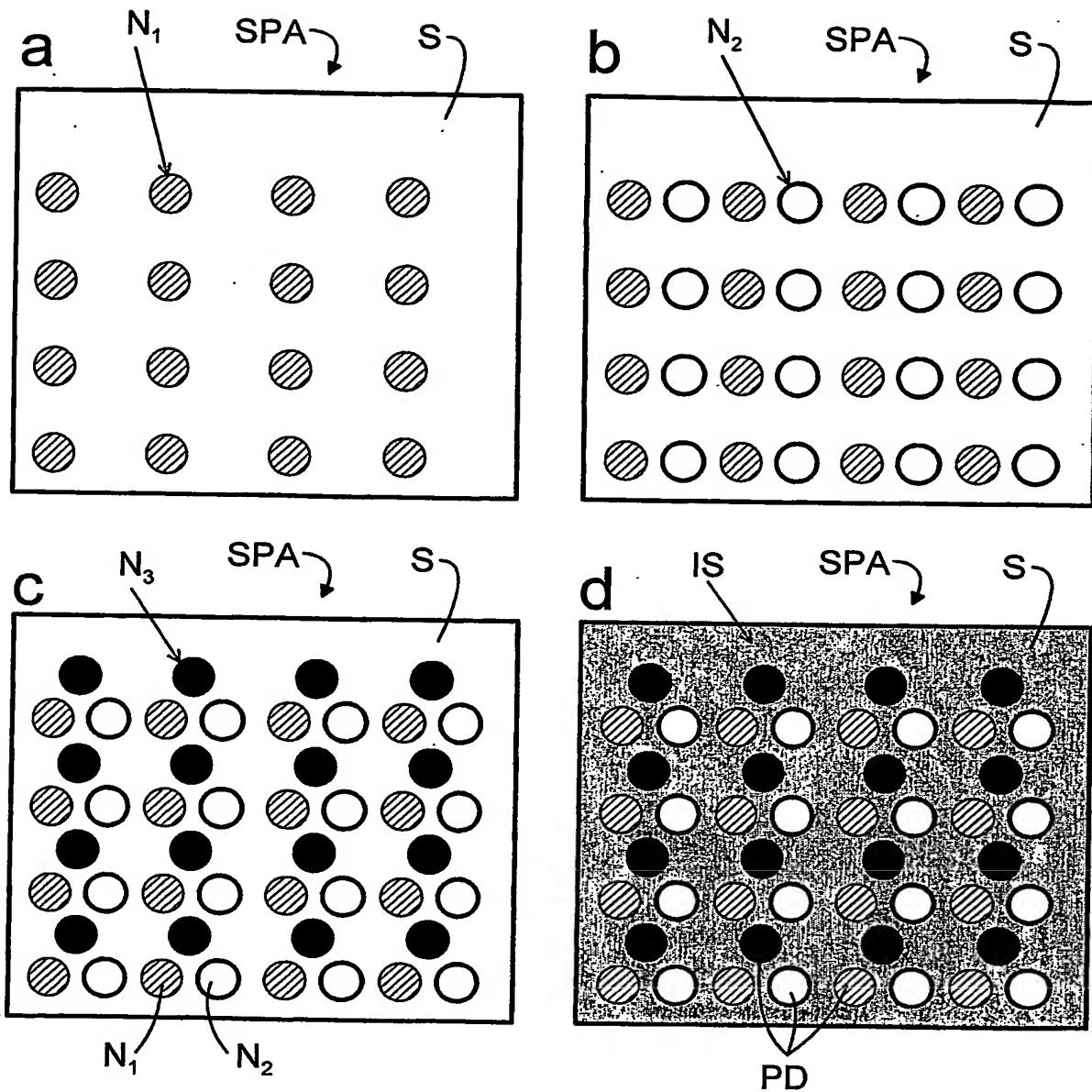


Fig 2

Zusammenfassung

Elektrochemisches Verfahren zur direkten nanostrukturierbaren Material-

5 abscheidung auf einem Substrat und mit dem Verfahren hergestelltes Halbleiterbauelement.

Die bekannten Verfahren zur Abscheidung einer einzigen Materialkomponente insbesondere im Nanobereich arbeiten mit einem elektrischen Feld zwischen

der Sondenspitze eines Mikroskops und dem Substrat, in das ein Precursorgas mit einer die Materialkomponente enthaltenden chemischen Verbindung eingebracht wird. Unter Feldeinwirkung wird die chemische Verbindung aufgespalten und die Materialkomponente freigegeben, die sich dann im eng begrenzten Gebiet unter der Sondenspitze auf dem Substrat abscheidet. Bei dem

15 erfindungsgemäßen Verfahren werden simultan oder sequenziell mehrere Precursorgase (PG) mit jeweils einer anderen, eine andere Materialkomponente (Cd, Te) enthaltenden chemischen Verbindung (DMCd, DETe) in einem Gasgemisch mit einem einstellbaren Mischungsverhältnis eingesetzt, wobei die aus den aufgespaltenen, verschiedenen chemischen Verbindungen

20 (DMCd, DETe) herausgetrennten Materialkomponenten (Cd, Te) entsprechend dem gewählten Mischungsverhältnis eine gemeinsame chemische Verbindung (CdTe) eingehen, die auf dem Substrat (S) abgelagert wird. Somit können parametergesteuert Verbindungsmaterialien, insbesondere auch Verbindungs-

halbleiter, mit unterschiedlichen Materialkomponenten in veränderbaren 25 Konzentrationen abgeschieden werden. Vorteilhaft kann ein Halbleiterbauelement mit Photodioden oder Leuchtdioden aus nanostrukturiert abgeschiedenen Nanopunkten mit unterschiedlichen spektralen Bandlücken aufgebaut sein.

30 **Figur 1b und 1c**

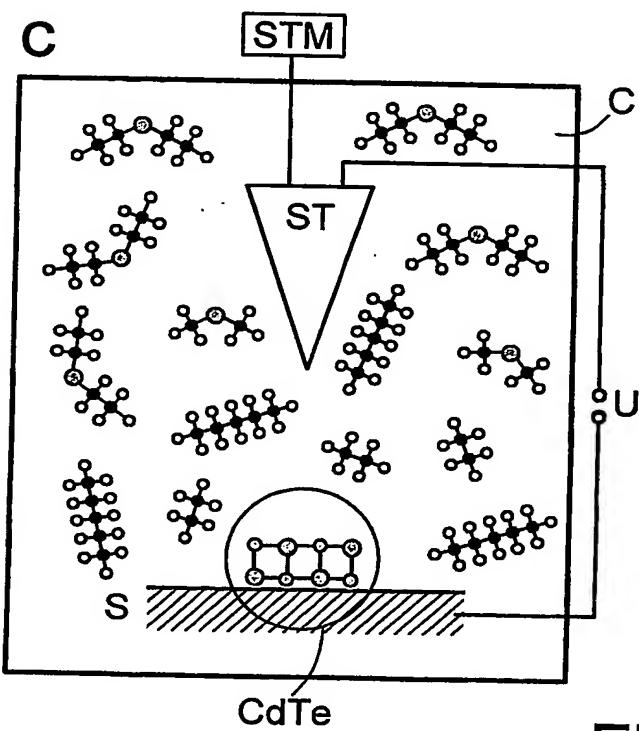
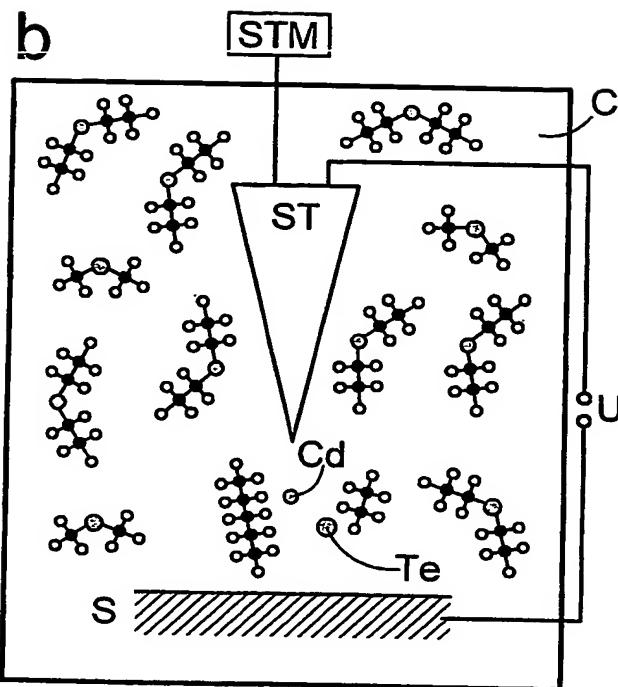


Fig.1

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox